





**Family list****4** family members for:**WO9639394**

Derived from 4 applications.

*no english  
equivalent*

- 1** **Mercapto-bis-triazoles**  
 Publication info: **AU6124596 A** - 1996-12-24
- 2** **Mercapto-bis-triazole**  
 Publication info: **DE19520597 A1** - 1996-12-12
- 3** **MERCAPTO-BIS-TRIAZOLES**  
 Publication info: **WO9639394 A1** - 1996-12-12
- 4** **Mercapto-bis-triazoles**  
 Publication info: **ZA9604650 A** - 1997-01-07

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

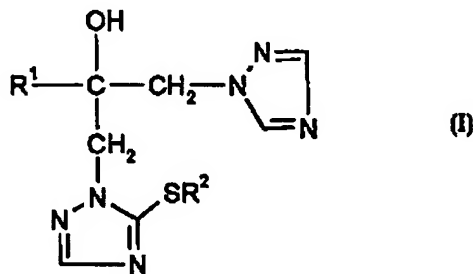
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



B4

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07D 249/12, A01N 43/653</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/39394</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>12. December 1996 (12.12.96)</b></p>		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/02403</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>3. Juni 1996 (03.06.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>195 20 597.9      6. Juni 1995 (06.06.95)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>JAUTELAT, Manfred [DE/DE]; Müllersbaum 28, D-51399 Burscheid (DE). TIE-MANN, Ralf [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 5, D-51375 Leverkusen (DE). DUTZMANN, Stefan [DE/DE]; Kosenberg 10, D-40721 Hilden (DE). STENZEL, Klaus [DE/DE]; Seesener Strasse 17, D-40595 Düsseldorf (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/02403</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>3. Juni 1996 (03.06.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>195 20 597.9      6. Juni 1995 (06.06.95)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>JAUTELAT, Manfred [DE/DE]; Müllersbaum 28, D-51399 Burscheid (DE). TIE-MANN, Ralf [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 5, D-51375 Leverkusen (DE). DUTZMANN, Stefan [DE/DE]; Kosenberg 10, D-40721 Hilden (DE). STENZEL, Klaus [DE/DE]; Seesener Strasse 17, D-40595 Düsseldorf (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/02403</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>3. Juni 1996 (03.06.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>195 20 597.9      6. Juni 1995 (06.06.95)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>JAUTELAT, Manfred [DE/DE]; Müllersbaum 28, D-51399 Burscheid (DE). TIE-MANN, Ralf [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 5, D-51375 Leverkusen (DE). DUTZMANN, Stefan [DE/DE]; Kosenberg 10, D-40721 Hilden (DE). STENZEL, Klaus [DE/DE]; Seesener Strasse 17, D-40595 Düsseldorf (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: <b>MERCAPTO-BIS-TRIAZOLES</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>MERCAPTO-BIS-TRIAZOLE</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>Disclosed are novel mercapto-bis-triazoles of formula (I) in which R<sup>1</sup> stands for alkyl with 1-6 carbon atoms, alkyl halide with 1-6 carbon atoms and 1-5 halogen atoms, cycloalkyl with 3-6 carbon atoms and optionally substituted with halogen and/or alkyl with 1-4 carbon atoms, optionally substituted aryl, or optionally substituted aralkyl; and R<sup>2</sup> stands for hydrogen or alkyl with 1-4 carbon atoms. Also disclosed are their acid-addition salts and metal salt complexes, as well as a method of producing these substances and their use as microbicides for protecting plants and materials.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Neue Mercapto-bis-triazole der Formel (I), in welcher R<sup>1</sup> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht und R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe, ein Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz.</p>				



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

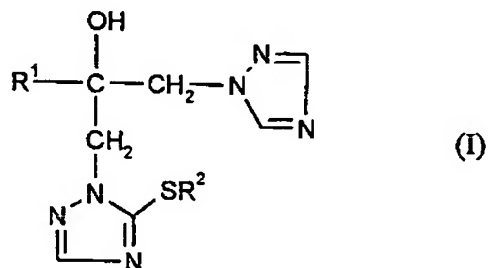
AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Mercapto-bis-triazole

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mercapto-bis-triazole, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Mikrobizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß zahlreiche Bis-triazol-Derivate fungizide und antimykotische Eigenschaften besitzen (vgl. EP-A 0 044 605 und EP-A 0 069 442). So läßt sich zum Beispiel 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1,3-bis-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol zur Bekämpfung von Pilzen verwenden. Die Wirksamkeit dieses  
 10 Stoffes ist gut, läßt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Mercapto-bis-triazole der Formel



in welcher

15 R¹ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht und

20 R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

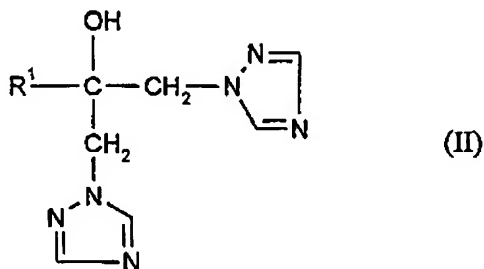
sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe gefunden.

Die erfindungsgemäßen Stoffe enthalten mindestens ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom. Sie können daher in Form von optischen Isomeren

- 2 -

anfallen. Die vorliegende Erfindung betrifft sowohl die einzelnen Isomeren als auch deren Gemische.

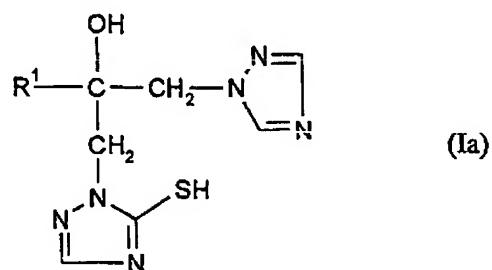
Weiterhin wurde gefunden, daß man Mercapto-bis-triazole der Formel (I) sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe erhält, wenn man Bis-triazol-  
 5 Derivate der Formel



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

nacheinander mit starken Basen und Schwefel in Gegenwart eines Verdünnungs-  
 10 mittels umgesetzt und dann mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure  
 hydrolysiert und gegebenenfalls die dabei entstehenden Verbindungen der Formel



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

15 mit Halogen-Verbindungen der Formel



in welcher

$R^3$  für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

5 in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

und gegebenenfalls anschließend an die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

10 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Mercapto-bis-triazole der Formel (I) sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe sehr gute mikrobizide Eigenschaften aufweisen und sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz eingesetzt werden können.

15 Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen Stoffe eine bessere mikrobizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Verbindungen gleicher Wirkungsrichtung. So übertreffen die erfindungsgemäßen Stoffe das 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1,3-bis-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol bezüglich der fungiziden Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Mercapto-bis-triazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

20  $R^1$  steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Brom-Atomen, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Phenyl, Benzyl oder Phenethyl, wobei jeder  
25 der drei zuletzt genannten Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

5 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenoxy.

$R^2$  steht vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

10  $R^1$  steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Fluor-, Chlor- und/oder Brom-Atomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, sowie für Phenyl, Benzyl oder Phenethyl, wobei jeder der drei zuletzt genannten Reste im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder  
15 verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethylthio, Phenyl und/oder Phenoxy.

$R^2$  steht auch besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

20 Bevorzugte erfindungsgemäße Stoffe sind auch Additionsprodukte aus Säuren und denjenigen Mercapto-bis-triazolen der Formel (I), in denen  $R^1$  und  $R^2$  diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Substituenten als bevorzugt genannt wurden.

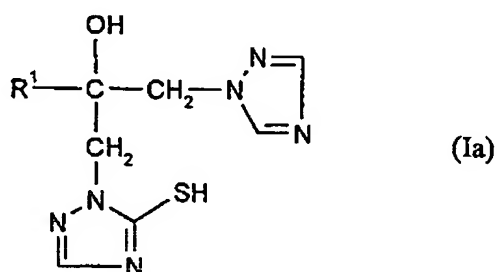
25 Zu den Säuren, die addiert werden können, gehören vorzugsweise Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure, sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure oder Camphersulfonsäure, Saccharin oder Thiosaccharin.

30 Außerdem bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind Additionsprodukte aus Salzen von Metallen der II. bis IV. Haupt- und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und denjenigen Mercapto-

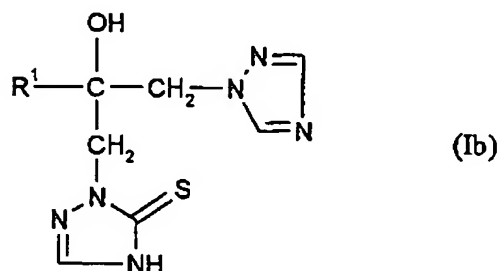


bis-triazolen der Formel (I) in denen  $R^1$  und  $R^2$  diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Substituenten als bevorzugt genannt wurden.

- Hierbei sind Salze des Kupfers, Zinks, Mangans, Magnesiums, Zinns, Eisens und des Nickels besonders bevorzugt. Als Anionen dieser Salze kommen solche in Betracht, die sich von solchen Säuren ableiten, die zu physiologisch verträglichen Additionsprodukten führen. Besonders bevorzugte derartige Säuren sind in diesem Zusammenhang die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.
- 10 Die erfindungsgemäßen Mercapto-bis-triazole der Formel (I), in denen  $R^2$  für Wasserstoff steht, können in der "Mercapto"-Form der Formel

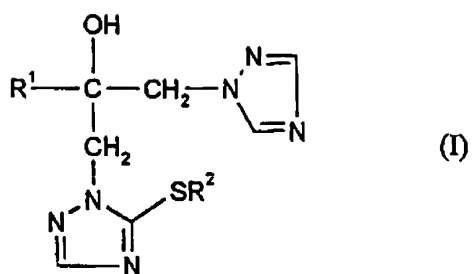


oder in der tautomeren "Thiono"-Form der Formel



- 15 vorliegen. Der Einfachheit halber wird jeweils nur die "Mercapto"-Form aufgeführt.

Als Beispiele für erfindungsgemäße Stoffe seien die in der folgenden Tabelle aufgeführten Mercapto-bis-triazole genannt.

Tabelle 1

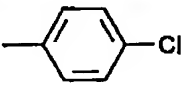
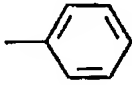
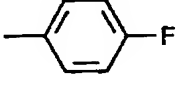
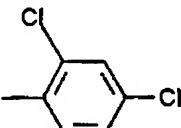
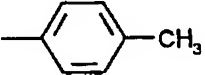
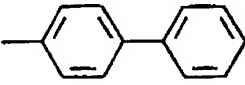
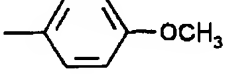
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	H
	H
	H
	H
	H
	H
	H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

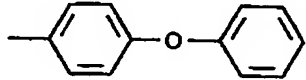
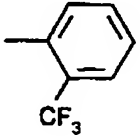
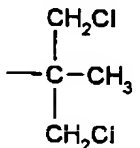
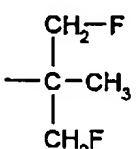

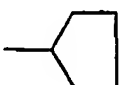
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	H
	H
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	H
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
	H
	H
-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
	H
	H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

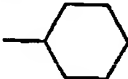
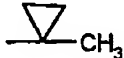


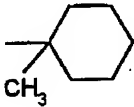
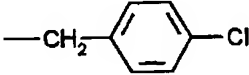
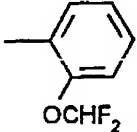
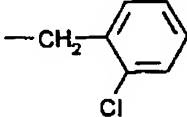
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	H
	H
	H
	H
	H
	H
	H
	H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

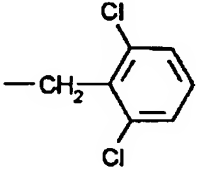
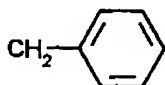

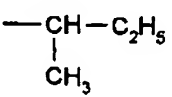
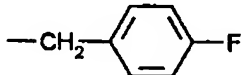
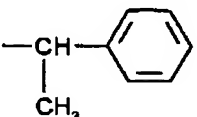
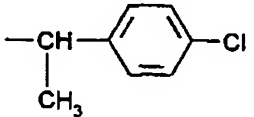
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	H
	H
	H
	H
	H
	H
	H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

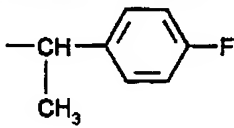
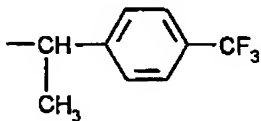
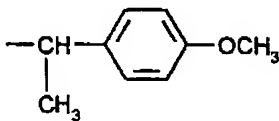
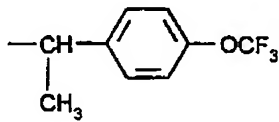
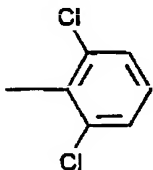
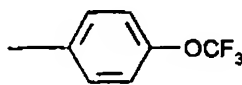
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	H
	H
	H
	H
	H
	H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

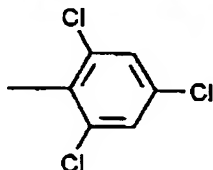
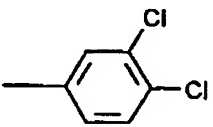

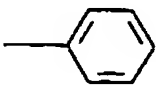
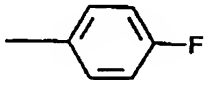
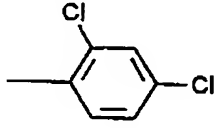
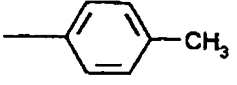
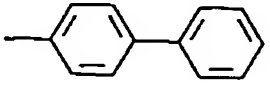
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	H
	H
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>

Tabelle 1 (Fortsetzung)

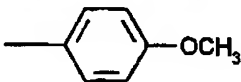
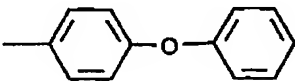
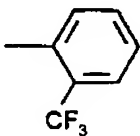
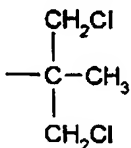
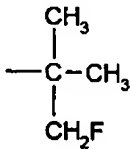

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	-CH <sub>3</sub>
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>



Tabelle 1 (Fortsetzung)

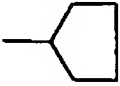
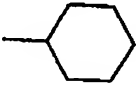
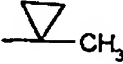
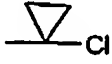
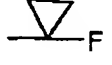
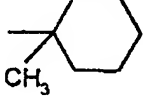
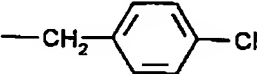
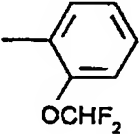
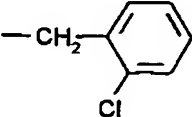
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>

Tabelle 1 (Fortsetzung)

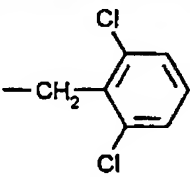
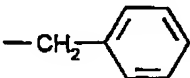
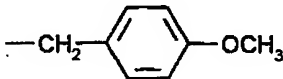
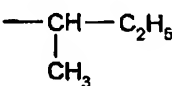
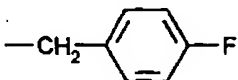
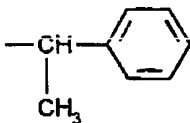
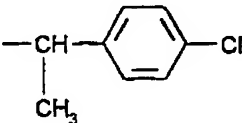
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>

Tabelle 1 (Fortsetzung)

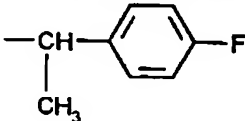
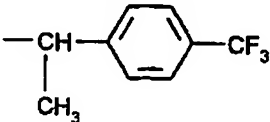
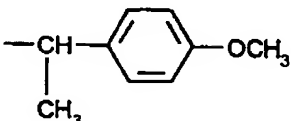
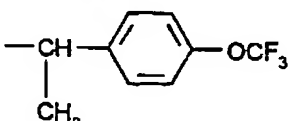
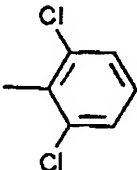
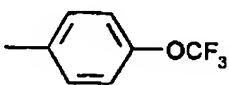
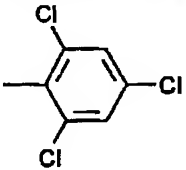
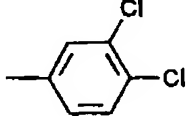
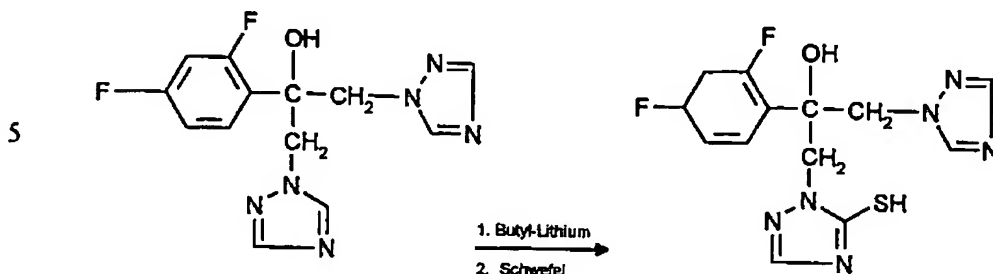
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>
	-CH <sub>3</sub>

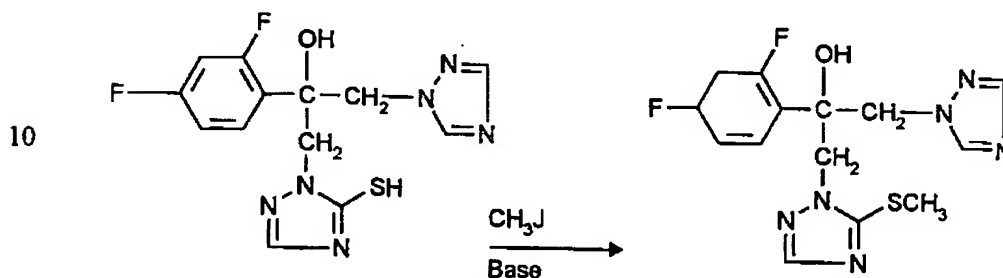
Tabelle 1 (Fortsetzung)

$R^1$	$R^2$
	$-\text{CH}_3$
	$-\text{CH}_3$

Verwendet man 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1,3-bis-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol als Ausgangsstoff, n-Butyl-lithium als starke Base und Schwefel-Pulver als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Verwendet man 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol als Ausgangsstoff und Methyljodid als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten Bis-triazol-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel hat R<sup>1</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.

Die Bis-triazol-Derivate der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. EP-A 0 044 605 und EP-A 0 069 442).

Als Basen kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens alle für derartige Reaktionen üblichen, starken Alkalimetall-Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind n-Butyl-lithium, Lithium-diisopro-

pyramid, Natriumhydrid, Natriumamid und auch Kalium-tert.-butylat im Gemisch mit Tetramethylethylen-diamin (= TMEDA).

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen alle für derartige Umsetzungen üblichen inerten organischen Solventien  
5 als Verdünnungsmittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether und 1,2-Dimethoxyethan, ferner flüssiger Ammoniak oder auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid.

Schwefel wird vorzugsweise in Form von Pulver eingesetzt. Zur Hydrolyse verwendet man bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen  
10 Verfahrens Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure. In Frage kommen hierbei alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen oder organischen Säuren. Vorzugsweise verwendbar sind Essigsäure, verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salzsäure. Es ist jedoch auch möglich, die Hydrolyse mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung durchzuführen.

15 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -70°C und +20°C, vorzugsweise zwischen -70°C und 0°C.

Bei der Durchführung aller Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet  
20 man im allgemeinen unter Normaldruck.

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol an Bis-triazol-Derivat der Formel (II) im allgemeinen 2 bis 3 Äquivalente, vorzugsweise 2,0 bis 2,2 Äquivalente, an starker Base und anschlie-  
25 ßend eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuß an Schwefel ein. Die Umsetzung kann unter Schutzgas-atmosphäre, z.B. unter Stickstoff oder Argon, vorgenommen werden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch mit einem in Wasser wenig löslichen organischen Solvens extrahiert, die vereinigten organischen Phasen trocknet und einengt und den verbleibenden Rückstand gegebenenfalls durch  
30 Umkristallisation und/oder Chromatographie reinigt.

Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangssubstanzen benötigten Verbindungen der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Stoffe.

- 5 Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der zweiten Stufe als Reaktionskomponenten benötigten Halogen-Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert.

$R^3$  steht vorzugsweise für Methyl oder Ethyl.

Hal steht auch vorzugsweise für Chlor, Brom oder Iod.

Die Halogen-Verbindungen der Formel (III) sind bekannt.

- 10 Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid, oder auch Ammoniumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Alkali- oder Erdalkalimetallacetate wie  
15 Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).
- 20 Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Methyl-tert.-butyl-ether, Ethylenglykol-dimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, ferner Nitrile, wie Acetonitril, und außerdem stark polare  
25 Solventien, wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol an Mercapto-bis-triazol der Formel (Ia) im allgemeinen 1 bis 2 Mol an Halogen-Verbindung der Formel (III) sowie eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuß an Säurebindemittel ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch mit wäßriger Base und einem mit Wasser wenig mischbaren organischen Lösungsmittel versetzt, die organische Phase abtrennt, trocknet und einengt. Das erhaltene Produkt kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, z.B. durch Umkristallisation, von noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Mercapto-bis-triazol-Derivate der Formel (I) können in Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe überführt werden.

Zur Herstellung von Säureadditions-Salzen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise diejenigen Säuren in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Säureadditions-Salze als bevorzugte Säuren genannt wurden.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösen einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Zur Herstellung von Metallsalz-Komplexen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise diejenigen Salze von Metallen in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Metallsalz-Komplexe als bevorzugte Metallsalze genannt wurden.

Die Metallsalz-Komplexe der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zu Verbindungen der Formel (I). Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisation reinigen.



Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

- 5 Fungizide werden im Pflanzenschutz eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

- 10 Xanthomonas-Arten, wie *Xanthomonas oryzae*;  
Pseudomonas-Arten, wie *Pseudomonas lachrymans*;  
Erwinia-Arten, wie *Erwinia amylovora*;  
Pythium-Arten, wie *Pythium ultimum*;  
Phytophthora-Arten, wie *Phytophthora infestans*;  
15 Pseudoperonospora-Arten, wie *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;  
Plasmopara-Arten, wie *Plasmopara viticola*;  
Peronospora-Arten, wie *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;  
Erysiphe-Arten, wie *Erysiphe graminis*;  
20 Sphaerotheca-Arten, wie *Sphaerotheca fuliginea*;  
Podosphaera-Arten, wie *Podosphaera leucotricha*;  
Venturia-Arten, wie *Venturia inaequalis*;  
Pyrenophora-Arten, wie *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*;  
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);  
25 Cochliobolus-Arten, wie *Cochliobolus sativus*;  
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);  
Uromyces-Arten, wie *Uromyces appendiculatus*;  
Puccinia-Arten, wie *Puccinia recondita*;  
Tilletia-Arten, wie *Tilletia caries*;  
30 Ustilago-Arten, wie *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;  
Pellicularia-Arten, wie *Pellicularia sasakii*;  
Pyricularia-Arten, wie *Pyricularia oryzae*;  
Fusarium-Arten, wie *Fusarium culmorum*;  
Botrytis-Arten, wie *Botrytis cinerea*;

- Septoria-Arten, wie *Septoria nodorum*;  
Leptosphaeria-Arten, wie *Leptosphaeria nodorum*;  
Cercospora-Arten, wie *Cercospora canescens*;  
Alternaria-Arten, wie *Alternaria brassicae*;  
5 Pseudocercospora-Arten, wie *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

- 10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich insbesondere zur Bekämpfung von *Pyricularia oryzae* und *Pellicularia sasakii* an Reis sowie zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie *Pseudocercospora*, Erysiphe- und *Fusarium*-Arten. Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe sehr gut gegen *Venturia* und *Sphaerotheca* einsetzen. Sie besitzen darüber hinaus auch eine sehr gute in-vitro Wirkung.

- 15 Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

- 20 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen  
25 der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungs-  
30 flüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen

und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, Holzverfärbende und Holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

- 5 Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,  
Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,  
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,  
Coniophora, wie *Coniophora puetana*,  
Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
- 10 Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,  
Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,  
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,  
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,  
Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
- 15 Escherichia, wie *Escherichia coli*,  
Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,  
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

- Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen überführt werden,
- 20 wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel wie
- 25 Alkohole als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie
  - 30

- Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser, mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche
- 5 Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische
- 10 Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben
- 15 und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 20 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.
- 25 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
- Die Formulierungen enthalten im Pflanzenschutz im allgemeinen zwischen 0,1 und
- 30 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei Verwendung im Pflanzenschutz in den Formulierungen in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden eingesetzt werden, um so z.B. das Wir-

kungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In manchen Fällen treten auch synergistische Effekte auf.

Für die Mischungen kommen beispielsweise folgende Stoffe in Frage.

**Fungizide:**

- 5 2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino
- 10 [alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat
- 15 (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
- 20 Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetate, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl,
- 25 Furmecyclox, Guazatine, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat,
- 30 Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
- 35 Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

- 26 -

- Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB),
- 5 Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
- 10 Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram.

**Bakterizide:**

- Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinson, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin,
- 15 Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

**Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

- Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
- 20 Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,
- 25 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,
- 30 Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,

- Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb,  
 Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate,  
 Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrnat, Flufenoxuron, Flufenprox,  
 Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,  
 5 HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,  
 Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isopenfos, Isoprocarb, Isoxathion,  
 Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,  
 Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos,  
 Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin,  
 10 Monocrotophos, Moxidectin,  
 Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram  
 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,  
 Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet,  
 Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos,  
 15 Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos,  
 Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,  
 Quinalphos,  
 RH 5992,  
 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,  
 20 Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin,  
 Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb,  
 Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen,  
 Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,  
 Vamidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.
- 25 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit  
 Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus  
 bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen,  
 Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet  
 30 werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Ver-  
 spritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es  
 ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren aus-  
 zubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden  
 zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden: Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%.

- 5 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% am Wirkungsort erforderlich.

- 10 Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten die Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95%, bevorzugt von 10 bis 75 %.

- 15 Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gewichts-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gewichts-% bezogen auf das zu schützende Material.

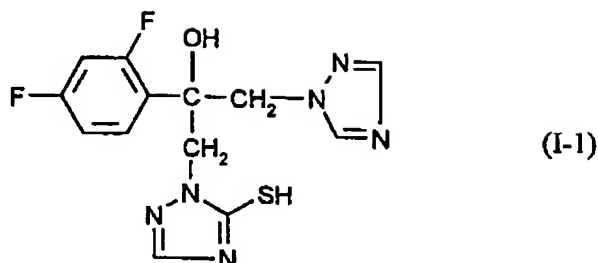
- 20 Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäß im Materialschutz zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der daraus herstellbaren Mittel, Konzentrate oder ganz allgemein Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. dem zusätzlichen Schutz vor  
25 Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe gehen aus den folgenden Beispielen hervor.



### Herstellungsbeispiele

#### Beispiel 1



Ein Gemisch aus 1,53 g (5 mmol) 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1,3-bis-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol und 30 ml absolutem Tetrahydrofuran wird bei -20°C mit 4,4 ml (11 mmol) n-Butyl-lithium in Hexan versetzt und 30 Minuten bei 0°C nachgerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf -70°C abgekühlt, unter Rühren mit 0,19 g (6 mmol) Schwefel-Pulver versetzt, dann 1 Stunde bei -70°C und danach 2 Stunden bei 0°C gerührt. Man verdünnt das entstehende Gemisch mit Essigsäureethylester und schüttelt mehrfach mit gesättigter, wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung aus. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und dann unter vermindertem Druck eingeeengt. Das anfallende Rohprodukt (2,3 g) wird durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch aus Ethylacetat und Ethanol = 9:1 als Laufmittel gereinigt. Man erhält auf diese Weise 1,0 g (59 % der Theorie) an 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol in Form einer Festsubstanz vom Schmelzpunkt 187°C.

GC/MS (ci): 339 (M+H<sup>+</sup>)

**Beispiel A**

Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen durch Bestäuben mit Konidien des Apfelmehltauereggers *Podosphaera leucotricha* inokuliert.

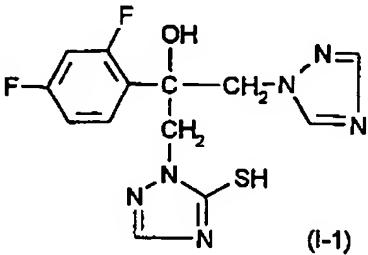
Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

- 15 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % einen Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

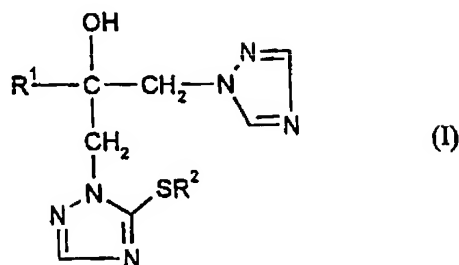
T A B E L L E    A

Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 10 ppm
<p data-bbox="386 499 609 531">Erfindungsgemäß:</p> <div data-bbox="391 632 756 884"><p data-bbox="695 856 740 884">(I-1)</p></div>	100

Patentansprüche

## 1. Mercapto-bis-triazole der Formel



in welcher

5             $R^1$     für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituier-  
 10            tes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht und

$R^2$     für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe.

## 2. Mercapto-bis-triazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in denen

15             $R^1$     für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Brom-  
 20            Atomen, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Phenyl, Benzyl oder Phenethyl steht, wobei jeder der drei zuletzt genannten  
              Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4

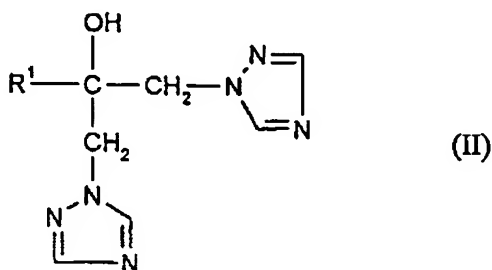
5

Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenoxy, und

$R^2$  für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht.

10

3. Verfahren zur Herstellung von Mercapto-bis-triazolen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 sowie von deren Säureadditions-Salzen und Metallsalz-Komplexen, dadurch gekennzeichnet, daß man Bis-triazol-Derivate der Formel

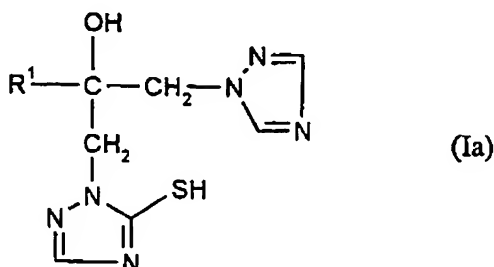


in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

15

nacheinander mit starken Basen und Schwefel in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und dann mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure hydrolysiert und gegebenenfalls die dabei entstehenden Verbindungen der Formel



in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Halogen-Verbindungen der Formel



5 in welcher

$R^3$  für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

10 und gegebenenfalls anschließend an die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

4. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Mercapto-bis-triazol der Formel (I) bzw. an einem Säureadditionssalz oder Metallsalz-Komplex eines Mercapto-bis-triazoles der Formel (I).

15 5. Verwendung von Mercapto-bis-triazolen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. von deren Säureadditionssalzen oder Metallsalz-Komplexen als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz.

20 6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen im Pflanzenschutz und im Materialschutz, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercapto-bis-triazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditionssalze oder Metallsalz-Komplexe auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt:

7. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercapto-bis-triazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1

bzw. deren Säureadditionssalze oder Metallsalz-Komplexe mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/02403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07D249/12 A01N43/653

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 174 769 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 19 March 1986 see claims ---	1-7
A	EP,A,0 567 982 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 3 November 1993 see claims ---	1-7
A	EP,A,0 352 675 (BASF AG.) 31 January 1990 see claims -----	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 1996

Date of mailing of the international search report

27. 09. 96

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Chouly, J



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02403

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-174769	19-03-86	AU-B- 588247	14-09-89
		AU-A- 4653885	13-03-86
		DE-A- 3584707	02-01-92
		IE-B- 58738	03-11-93
		JP-C- 1833430	29-03-94
		JP-A- 61072767	14-04-86
		US-A- 4925863	15-05-90
-----			
EP-A-567982	03-11-93	AU-A- 3822193	04-11-93
		CA-A- 2094962	29-10-93
		CN-A- 1079467	15-12-93
		HU-A- 64327	28-12-93
		JP-A- 6293740	21-10-94
		NZ-A- 247488	24-02-95
		US-A- 5371101	06-12-94
		US-A- 5466820	14-11-95
		ZA-A- 9302991	08-11-93
-----			
EP-A-352675	31-01-90	DE-A- 3825586	01-02-90
		AU-B- 610744	23-05-91
		AU-A- 3900489	01-02-90
		JP-A- 2088561	28-03-90
		US-A- 5028618	02-07-91
		US-A- 5098917	24-03-92

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/02403

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07D249/12 A01N43/653

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 174 769 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 19.März 1986 siehe Ansprüche ---	1-7
A	EP,A,0 567 982 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 3.November 1993 siehe Ansprüche ---	1-7
A	EP,A,0 352 675 (BASF AG.) 31.Januar 1990 siehe Ansprüche -----	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. September 1996

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

27. 09. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Chouly, J

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02403

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-174769	19-03-86	AU-B- 588247	14-09-89
		AU-A- 4653885	13-03-86
		DE-A- 3584707	02-01-92
		IE-B- 58738	03-11-93
		JP-C- 1833430	29-03-94
		JP-A- 61072767	14-04-86
		US-A- 4925863	15-05-90
-----			
EP-A-567982	03-11-93	AU-A- 3822193	04-11-93
		CA-A- 2094962	29-10-93
		CN-A- 1079467	15-12-93
		HU-A- 64327	28-12-93
		JP-A- 6293740	21-10-94
		NZ-A- 247488	24-02-95
		US-A- 5371101	06-12-94
		US-A- 5466820	14-11-95
		ZA-A- 9302991	08-11-93
-----			
EP-A-352675	31-01-90	DE-A- 3825586	01-02-90
		AU-B- 610744	23-05-91
		AU-A- 3900489	01-02-90
		JP-A- 2088561	28-03-90
		US-A- 5028618	02-07-91
		US-A- 5098917	24-03-92
-----			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**